



PATENT
0216-0490P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kazunori TERADA et al. Conf.: Unknown
Appl. No.: 10/620,557 Group: Unknown
Filed: July 17, 2003 Examiner: Unknown
For: CONDUCTIVE MASTERBATCH AND CONDUCTIVE
RESIN COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 18, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-377006	December 26, 2002
JAPAN	2003-153159	May 29, 2003

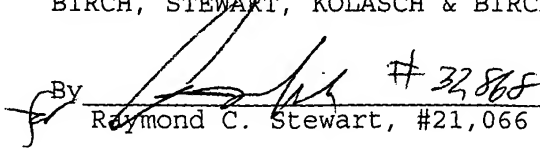
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

 # 32865
Raymond C. Stewart, #21,066

RCS/GMD/rem
0216-0490P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

Kazunori TERADA et al.

August 15, 2003

B8KB, LLP

(703) 205-8000

0216-0490P

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1042

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

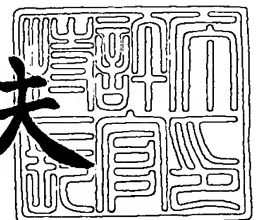
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 7 0 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 7 0 0 6]

出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 7 3 1 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1021202

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/00
C08L 77/00
H01L 1/20

【発明の名称】 導電性マスターバッチ及び導電性樹脂組成物

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 寺田 和範

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102570

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性マスターバッチ及び導電性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミドと導電性フィラーを含み、導電性フィラーの一部が凝集粒子として存在することを特徴とする導電性マスターバッチ。

【請求項 2】 導電性フィラーの一部が、長径が $20\ \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子として存在することを特徴とする請求項 1 に記載の導電性マスターバッチ。

【請求項 3】 導電性フィラーの一部が、長径が $30\ \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子として存在することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の導電性マスターバッチ。

【請求項 4】 光学顕微鏡を用いて、連続した視野で合計 3mm^2 を観察した際に、導電性フィラーの長径が $30\ \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が、1～50 個存在することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

【請求項 5】 導電性フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

【請求項 6】 導電性フィラーが、DBP 吸油量が $250\text{ml}/100\text{g}$ 以上の導電性カーボンブラックであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

【請求項 7】 ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び導電性フィラーからなる樹脂組成物であって、請求項 1～6 のいずれかに記載の導電性マスターバッチを用いて製造されることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項 8】 導電性フィラーの量が、導電性フィラーを除く全ての成分の合計 100 重量部に対して 0.2～5 重量部であることを特徴とする請求項 7 に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 に記載の導電性樹脂組成物からなる射出成形体。

【請求項 10】 請求項 7 または 8 に記載の導電性樹脂組成物からなる自動

車外装用成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電塗装可能なレベルの導電性を達成する樹脂組成物を提供するためのマスターバッチと、それを用いた樹脂組成物、及び成形体に関する。

本発明の樹脂組成物は、電気・電子部品、OA部品、車両部品、機械部品などの幅広い分野に使用することができ、とりわけ、静電塗装可能な自動車外装部品に好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテルは機械的性質・電氣的性質及び耐熱性が優れており、しかも寸法安定性に優れるため幅広い用途で使用されているが、単独では成形加工性に劣っており、これを改良するためにポリアミドを配合する技術が提案され（特許文献1）、現在では非常に多種多様な用途に使用される材料となっている。

【0003】

最近になって、導電性を付与したポリアミドーポリフェニレンエーテルアロイの静電塗装可能な自動車の外装材（フェンダー・ドアパネル等）への用途展開が急速に進んでいる。自動車の外装材料に要求される特性としては、静電塗装可能なレベルの導電性・衝撃強度・耐熱性・流動性等、種々の特性が挙げられる。

【0004】

ポリアミドーポリフェニレンエーテルアロイに導電性を付与する技術としては、例えば、カーボンブラックを主としてポリアミド相中に含有させること、また予めカーボンブラックをポリアミド中へ均一分散させた後にポリフェニレンエーテルと混合することにより、表面抵抗値を低下させる技術が開示されている（特許文献2）。

【0005】

また、導電性炭素フィブリルを配合した衝撃強度と体積抵抗率に優れた組成物

が開示されている（特許文献 3、4）。

【0006】

しかしながら、上述した技術では、樹脂組成物が満足する導電性を有するには至っておらず、これらの用途には充分適用することができない。そのため、新たな技術の開発が待望されているのが現状であった。

【0007】

【特許文献 1】

特公昭 45-997 号公報（第 1 頁 特許請求の範囲）

【特許文献 2】

特開平 2-201811 号公報（第 1 頁 請求項 1 および 2）

【特許文献 3】

特表平 8-508534 号公報（第 2 頁 請求項 1）

【特許文献 4】

米国特許第 5643502 号明細書（第 18 欄 クレーム 1）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ポリアミド／ポリフェニレンエーテルアロイに静電塗装可能なレベルの導電性を付与することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するために検討を行った結果、驚くべきことに、使用する導電性フィラーの一部が凝集粒子として存在するマスターバッチを作製し、それを用いて樹脂組成物を製造することにより、静電塗装可能なレベルの導電性を達成することができることを見出し、本発明に到達した。

【0010】

すなわち本発明は、静電塗装可能なレベルの導電性を達成する樹脂組成物を提供するためのマスターバッチと、それを用いた樹脂組成物に関する。また本発明は、該樹脂組成物よりなる射出成形体、自動車外装用成形体に関する。

本発明の具体的な構成は次のとおりである。

【0011】

(1) ポリアミドと導電性フィラーを含み、導電性フィラーの一部が凝集粒子として存在することを特徴とする導電性マスターバッチ。

(2) 導電性フィラーの一部が、長径が $20\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子として存在することを特徴とする上記(1)に記載の導電性マスターバッチ。

(3) 導電性フィラーの一部が、長径が $30\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子として存在することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の導電性マスターバッチ。

【0012】

(4) 光学顕微鏡を用いて、連続した視野で合計 3mm^2 を観察した際に、導電性フィラーの長径が $30\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が、1～50個存在することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

(5) 導電性フィラーが、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる1種以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

(6) 導電性フィラーが、DBP吸油量が $250\text{ml}/100\text{g}$ 以上の導電性カーボンブラックであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の導電性マスターバッチ。

【0013】

(7) ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び導電性フィラーからなる樹脂組成物であって、上記(1)～(6)のいずれかに記載の導電性マスターバッチを用いて製造されることを特徴とする導電性樹脂組成物。

(8) 導電性フィラーの量が、導電性フィラーを除く全ての成分の合計100重量部に対して0.2～5重量部であることを特徴とする上記(7)に記載の導電性樹脂組成物。

(9) 上記(7)または(8)に記載の導電性樹脂組成物からなる射出成形体。

(10) 上記(7)または(8)に記載の導電性樹脂組成物からなる自動車外装用成形体。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の導電性樹脂組成物を構成する各成分について詳しく述べる。

本発明で使用するのことができるポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合 $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$ を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

【0015】

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等が挙げられる。

【0016】

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

ラクタム類としては、具体的には ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0017】

また、アミノカルボン酸としては、具体的には ϵ -アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げら

れる。

【0018】

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω -アミノカルボン酸を、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類のいずれもが使用できる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 ω -アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

【0019】

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド4, 6、ポリアミド11, ポリアミド12, ポリアミド6, 10、ポリアミド6, 12、ポリアミド6/6, 6、ポリアミド6/6, 12、ポリアミド6/MXD (m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド6/6, T、ポリアミド6/6, I、ポリアミド6, 6/6, T、ポリアミド6, 6/6, I、ポリアミド6/6, T/6, I、ポリアミド6, 6/6, T/6, I、ポリアミド6/12/6, T、ポリアミド6, 6/12/6, T、ポリアミド6/12/6, I、ポリアミド6, 6/12/6, Iなどが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。

【0020】

好ましいポリアミドは、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6/6, 6及び、それらの混合物である。

本発明で使用されるポリアミド樹脂の好ましい数平均分子量は5,000~100,000であり、より好ましくは10,000~30,000である。

【0021】

本発明におけるポリアミド樹脂はこれらに限定されるものではなく、分子量の異なる複数のポリアミド樹脂の混合物であっても良い。例えば数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、30,000以上の高分子量ポリアミドとの混合物、数平均分子量10,000以下の低分子量ポリアミドと、15,0

00 程度の一般的なポリアミドとの混合物等である。

【0022】

ポリアミドの末端基は、ポリフェニレンエーテルとの反応に参与する。ポリアミド樹脂は末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、耐衝撃性が低下し、流動性が向上し、逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

【0023】

本発明における、これらの好ましい比はアミノ基／カルボキシル基濃度比で、 $9/1 \sim 1/9$ であり、より好ましくは $8/2 \sim 1/9$ 、更に好ましくは $6/4 \sim 1/9$ である。

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも 10 ミリ当量／kg であることが好ましい。更に好ましくは 30 ミリ当量／kg 以上である。

【0024】

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン類やジカルボン酸類、モノカルボン酸類などを添加する方法が挙げられる。

【0025】

また、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で公知となっている特開平 1-163262 号公報に記載されているような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。

【0026】

これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、CuI、CuCl₂、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルカリ金属のハロゲン化塩も好適に使用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。

金属系安定剤および、又はアルカリ金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の 100 重量部に対して、0.001～1 重量部である。

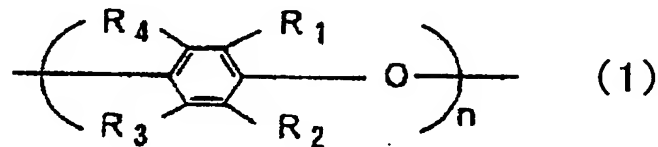
さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド 100 重量部に対して 10 重量部未満の量で添加してもかまわない。

【0027】

本発明で利用できるポリフェニレンエーテルとは、式 (1) の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

【0028】

【化1】



【0029】

〔式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。〕

【0030】

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2－メチル－6－フェニル－1，4－フェニレンエーテル）、ポリ（2，6－ジクロロ－1，4－フェニレンエーテル）等が挙げられ、さらに2，6－ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体（例えば、特公昭52－17880号公報に記載されているような2，3，6－トリメチルフェノールとの共重合体や2－メチル－6－ブチルフェノールとの共重合体）のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

【0031】

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルは、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレンエーテル）、2，6－ジメチルフェノールと2，3，6－トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

【0032】

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法が使用でき、例えば、米国特許第3306874号明細書、同第3306875号明細書、同第3257357号明細書及び同第3257358号明細書、特開昭50-51197号公報及び同63-152628号公報等に記載されている製造方法等を挙げることができる。

【0033】

本発明で使用するのことができるポリフェニレンエーテルの還元粘度 (η_{sp}/c : 0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) は、0.15~0.70 dl/g の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.20~0.60 dl/g の範囲、より好ましくは0.40~0.55 dl/g の範囲である。

【0034】

本発明においては、2種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであっても、何ら問題なく使用することができる。例えば、還元粘度0.45 dl/g 以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度0.40 dl/g 以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

【0035】

また、本発明において使用できるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1~5のアルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

【0036】

また、本発明において使用できるポリフェニレンエーテルは、全部又は一部が

変性されたポリフェニレンエーテルであっても構わない。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも 1 種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指す。

【0037】

該変性されたポリフェニレンエーテルの製法としては、(1) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で 100℃以上、ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の範囲の温度でポリフェニレンエーテルを溶融させることなく変性化合物と反応させる方法、(2) ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以上 360℃以下の範囲の温度でポリフェニレンエーテルと変性化合物とを溶融混練して反応させる方法、(3) ラジカル開始剤の存在下、非存在下でポリフェニレンエーテルのガラス転移温度未満の温度で、ポリフェニレンエーテルと変性化合物とを溶液中で反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1) 及び (2) の方法が好ましい。

【0038】

次に分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも 1 種の変性化合物について具体的に説明する。

【0039】

分子内に炭素-炭素二重結合とカルボン酸基、酸無水物基を同時に有する変性化合物としては、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。特にフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が良好で、フマル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。

また、これら不飽和ジカルボン酸のカルボキシル基の 1 個または 2 個がエステルになっているものも使用可能である。

【0040】

分子内に炭素-炭素二重結合とグリシジル基とを同時に有する変性化合物とし

ては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、エポキシ化天然油脂等が挙げられる。

これらの中でグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートが特に好ましい。

【0041】

分子内に炭素－炭素二重結合と水酸基とを同時に有する変性化合物としては、アリルアルコール、4－ペンテン－1－オール、1，4－ペンタジエン－3－オールなどの一般式 $C_nH_{2n-3}OH$ （ n は正の整数）の不飽和アルコール、一般式 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ （ n は正の整数）等の不飽和アルコール等が挙げられる。

【0042】

上述した変性化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の変性化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3～5重量部である。

【0043】

ラジカル開始剤を用いて変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際の好ましいラジカル開始剤の量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して0.001～1重量部である。

また、変性されたポリフェニレンエーテル中の変性化合物の付加率は、0.01～5重量%が好ましい。より好ましくは0.1～3重量%である。

【0044】

該変性されたポリフェニレンエーテル中には、未反応の変性化合物及び／または、変性化合物の重合体が残存していても構わない。

また、変性されたポリフェニレンエーテル中に残存する変性化合物及び／または、変性化合物の重合体の量を減少させるために、該変性されたポリフェニレンエーテルを製造する際に、必要に応じてアミド結合及び／またはアミノ基を有する化合物を添加しても構わない。

【0045】

ここでいうアミド結合を有する化合物とは、分子構造中にアミド結合 $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$ 構造を有する化合物であり、アミノ基を有する化合物とは末端に $\{-\text{NH}_2\}$ 構造を有する化合物である。これら化合物の具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン等の芳香族アミン類、上記アミン類とカルボン酸、ジカルボン酸等との反応物、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類及びポリアミド樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

これらアミド結合またはアミノ基を有する化合物を添加する際の好ましい添加量は、ポリフェニレンエーテル 100 重量部に対し 0.001 重量部以上、5 重量部未満である。好ましくは 0.01 重量部以上、1 重量部未満、より好ましくは 0.01 重量部以上、0.1 重量部未満である。

【0047】

次に本発明において使用することのできる導電性フィラーについて説明する。

本発明で好ましく使用することのできる導電性フィラーとしては、非導電性材料に導電性を付与する能力を有する有機・無機のフィラーであり、形状は、粒状・板状・フレーク状・繊維状のいずれのものも使用可能である。

【0048】

その具体例としては、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブに代表される炭素フィブリル、カーボンナノファイバー、炭素繊維、グラファイト等が挙げられる。

これらの中では、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーがより好ましく使用でき、更には導電性カーボンブラックがより好ましい。

【0049】

本発明で使用する導電性カーボンブラックとは、ジブチルフタレート (DB

P) 吸油量が $250\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上のものが好ましく、より好ましくは DBP 吸油量が $300\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上、更に好ましくは $350\text{ ml} / 100\text{ g}$ 以上のカーボンプラックである。

【0050】

ここで言う DBP 吸油量とは、ASTM D2414 に定められた方法で測定した値である。また、本発明で利用できる導電性カーボンプラックは BET 表面積が $200\text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上のものが好ましく、更には $400\text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上のものがより好ましい。市販されているものを例示すると、ケッチェンプラックインターナショナルのケッチェンプラック EC やケッチェンプラック EC-600J D 等が挙げられる。

【0051】

本発明で利用できるカーボンナノチューブとしては、米国特許第 4663230 号明細書、米国特許第 5165909 号明細書、米国特許第 5171560 号明細書、米国特許第 5578543 号明細書、米国特許第 5589152 号明細書、米国特許第 5650370 号明細書、米国特許第 6235674 号明細書等に記載されている繊維径が 75 nm 未満で中空構造をした分岐の少ない炭素系繊維を言う。また、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のピッチでらせんが一周するコイル状形状のものも含まれる。市販されているものとしては、ハイペリオンキャタリスト社のハイペリオンが挙げられる。

【0052】

本発明で利用可能なカーボンナノファイバーとは、繊維径が 75 nm 以上で中空構造を有し、分岐構造の多い炭素系繊維を言う。市販品では、昭和電工（株）の VGCF、VGNF 等が挙げられる。

【0053】

本発明で利用できる炭素繊維には、ポリアクリロニトリル（PAN）あるいはピッチ等を原料とした繊維を不活性ガス雰囲気中で $1000\sim 3500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間の温度で焼成・炭化することにより得られる繊維はすべて包含される。好ましい繊維径は $3\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0054】

本発明で利用できるグラファイトとしては、無煙炭・ピッチ等をアーク炉で高温加熱して得られるものはもちろんのこと、天然に産出される石墨も包含される。グラファイトの好ましい重量平均粒径は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である。より好ましくは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内、最も好ましくは $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内である。

【0055】

これら、導電性フィラーの好ましい量は、導電性フィラーを除くすべての成分の量を100重量部とした際に、 $0.2 \sim 5$ 重量部である。より好ましくは $0.2 \sim 3$ 重量部である。 0.2 重量部未満の量であると、導電性が悪くなる。また、 5 重量部を超えると、流動性が悪化する。

【0056】

本発明の樹脂組成物への導電性フィラーの添加方法は、ポリアミドと熔融混練したマスターバッチの形態として添加する方法が挙げられる。

該マスターバッチ中の導電性フィラーの比率は、該マスターバッチの合計量を100重量%としたときに、 $5 \sim 40$ 重量%である。より好ましくは $8 \sim 25$ 重量%である。

【0057】

本発明において重要なことは、該マスターバッチ中の導電性フィラーの一部を凝集粒子として存在させることである。凝集粒子として存在させることにより、存在させない場合に比べて導電性が向上する。本発明における導電性フィラーの凝集粒子は、長径が $20 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。より好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上である。また、凝集粒子の数としては、光学顕微鏡を用いて連続した視野で合計 3 mm^2 を観察した際に、 $30 \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が $1 \sim 50$ 個存在することがより好ましい。

【0058】

該マスターバッチの好ましい製造方法としては、二軸押出機またはニーダーを使用して熔融混練する方法が好ましい。中でも特にポリアミドが熔融した後に導電性フィラーを添加する方法が好ましく、具体例を挙げると、上流側と下流側にそれぞれ少なくとも1箇所の供給口を有する二軸押出機又はニーダーを使用し、

上流側供給口よりポリアミドを供給し、熔融させた後、下流側供給口より導電性フィラーを添加して熔融混練する方法が挙げられる。

【0059】

本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂としては、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIPS）、スチレンーアクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、スチレンーゴム質重合体ーアクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等が挙げられる。

【0060】

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

【0061】

また、本発明では、衝撃改良材を配合しても構わない。

本発明で使用するこのできる衝撃改良材は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックから構成される芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物ブロック共重合体、その水素添加物及びエチレンー α -オレフィン共重合体からなる群より選ばれる1種以上である。

【0062】

本発明における芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物ブロック共重合体で使用するこのできる芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

【0063】

また、共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0064】

該ブロック共重合体の共役ジエン化合物のソフトセグメント部分のミクロ構造は1, 2-ビニル含量もしくは1, 2-ビニル含量と3, 4-ビニル含量の合計量が5～80%が好ましく、さらには10～50%が好ましく、10～40%が最も好ましい。

【0065】

本発明におけるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック [A] と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック [B] がA-B型、A-B-A型、A-B-A-B型から選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましい。また、これらの混合物であってももちろん構わない。

これらの中でもA-B-A型、A-B-A-B型がより好ましい。これらはもちろん混合物であっても構わない。

【0066】

また、本発明で使用する事のできる芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体であることがより好ましい。水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を0を超えて100%の範囲で制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は50%以上であり、より好ましくは80%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0067】

これらブロック共重合体は水素添加されていないブロック共重合体と水素添加されたブロック共重合体との混合物としても問題なく使用可能である。

【0068】

本発明において、使用するブロック共重合体として、低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体との混合物を使用することが望ましい。具体的には、数平均分子量120, 000未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分

子量 120,000 以上の高分子量ブロック共重合体の混合物である。

より好ましくは、数平均分子量 100,000 未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分子量 200,000 以上の高分子量ブロック共重合体の混合物である。

【0069】

本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置 [GPC SYSTEM 21: 昭和電工 (株) 製] を用いて、紫外分光検出器 [UV-41: 昭和電工 (株) 製] で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量のことを指す。測定条件は次のとおりである。

【0070】

(測定条件)

溶媒: クロロホルム

温度: 40℃

カラム: サンプル側 (K-G, K-800RL, K-800R)

リファレンス側 (K-805L×2本)

流量: 10ml/分

測定波長: 254nm

圧力: 15~17kg/cm²

【0071】

この時、重合時の触媒失活による低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) は 1.0~1.1 の範囲内である。

【0072】

これら低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体の重量比は、低分子量ブロック共重合体/高分子量ブロック共重合体 = 95/5~5/95 である。好ましくは 90/10~10/90 である。

【0073】

また、本発明においては、低分子量ブロック共重合体として、芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量が 20,000 以上であ

るブロック共重合体を使用することで、耐熱性を向上させるという付加的な効果を得ることができる。

【0074】

芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量は、上述したブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$M_n(a) = \{M_n \times a / (a + b)\} / N$$

[上式中において、 $M_n(a)$ は芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量、 M_n はブロック共重合体の数平均分子量、 a はブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、 b はブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、そして N はブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの数を表す。]

【0075】

また、本発明において、低分子量ブロック共重合体の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量の好ましい範囲は、55重量%以上90重量%未満である。低分子量ブロック共重合体に、この範囲内の芳香族ビニル重合体ブロックを持つブロック共重合体を用いることにより、耐熱性を向上させることができるため、より好適に使用することができる。

【0076】

更に、本発明において、低分子量ブロック共重合体を、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを55重量%以上90重量%未満の量で含有するブロック共重合体と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを20重量%以上55重量%未満の量で含有するブロック共重合体との混合物とすることにより、流動性を向上させることが可能となる。

【0077】

また、本発明のブロック共重合体中には、パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合したものを用いても構わない。パラフィンの主成分とするオイルをあらかじめ混合する事により、樹脂組成物の加工性を向上させることができる。

。この際の好ましいパラフィンの主成分とするオイルの量はブロック共重合体 100 重量部に対して、1～70 重量部である。70 重量部以上混合すると取り扱い性に劣る。

【0078】

ここでいうパラフィンを主成分とするオイルとは、芳香環含有化合物、ナフテン環含有化合物及び、パラフィン系化合物の三者が組み合わさった重量平均分子量 500～10000 の範囲の炭化水素系化合物の混合物であり、パラフィン系化合物の含有量が 50 重量%以上のものである。より好ましくは、パラフィン系化合物が 50～90 重量%、ナフテン環含有化合物が 10～40 重量%、芳香環含有化合物が 5 重量%以下のものである。

これら、パラフィンを主成分とするオイルは市販されており、例えば出光興産(株)製の PW380 等が挙げられる。

【0079】

これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2-結合ビニル含有量もしくは 1, 2-結合ビニル含有量と 3, 4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。

【0080】

本発明で使用するのことができるエチレン- α -オレフィン共重合体としては、特開 2001-302911 号公報に記載されているエチレン- α -オレフィン共重合体を使用可能である。

【0081】

また、本発明で使用する衝撃改良材は、全部又は一部が変性された衝撃改良材であっても構わない。

ここでいう変性された衝撃改良材とは、分子構造内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも 1 種の変性化合物

で変性された衝撃改良材を指す。

【0082】

該変性された衝撃改良材の製法としては、(1) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点温度以上 250℃以下の範囲の温度で衝撃改良材と変性化合物とを熔融混練し反応させる方法、(2) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物とを溶液中で反応させる方法、(3) ラジカル開始剤の存在下、非存在下で衝撃改良材の軟化点以下の温度で、衝撃改良材と変性化合物とを熔融させることなく反応させる方法等が挙げられ、これらいずれの方法でも構わないが、(1)の方法が好ましく、更には(1)の中でもラジカル開始剤存在下で行なう方法が最も好ましい。

【0083】

ここでいう分子構造内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも1個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する少なくとも1種の変性化合物とは、変性されたポリフェニレンエーテルについて述べた変性化合物と同じものが使用できる。

【0084】

本発明におけるポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び衝撃改良材の好ましい量比は、これら3成分の合計を100重量部としたとき、ポリアミド30～70重量部、ポリフェニレンエーテル20～50重量部、衝撃改良材5～30重量部の範囲内である。より好ましくは、ポリアミド40～60重量部、ポリフェニレンエーテル30～40重量部、衝撃改良材5～15重量部の範囲内である。

【0085】

また、本発明では、組成物の製造の際に相溶化剤を添加しても構わない。相溶化剤を使用する主な目的は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物の物理的性質を改良することである。本発明で利用できる相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものである。

いずれにしても得られるポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物は改良された相溶性を示す事が望ましい。

【0086】

本発明において使用することのできる相溶化剤の例としては、特開平8-48869号公報及び特開平9-124926号公報等に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸が挙げられる。

本発明における相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物100重量部に対して0.1～20重量部であり、より好ましくは0.1～10重量部である。

【0087】

本発明では、上記した成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

【0088】

付加的成分の例を以下に挙げる。

ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材（タルク、カオリン、ゾノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、ガラス繊維など）、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知の密着改良剤、難燃剤（ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機燐酸エステル化合物、ポリ燐酸アンモニウム、赤燐など）、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤（オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、各種過酸化物、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

【0089】

これらの成分の具体的な添加量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び、衝撃改良材の合計量100重量部に対して、合計で100重量部を超えない範囲である。

【0090】

本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機

、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

この際の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、通常240～360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。

【0091】

本発明の好ましい製造方法としては、上流側供給口と下流側供給口を備えた二軸押出機を用い、(1)上流側供給口より衝撃改良材、ポリフェニレンエーテルを供給し熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミドと導電性フィラーを供給し熔融混練する方法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0092】

このようにして得られる本発明の導電性樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形により各種部品の成形体として成形できる。

これら各種部品としては、例えばICトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等のOA部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のフェンダー、ドアパネル、フロントパネル、リアパネル、ロッカーパネル、リアバンパーパネル、バックドアガーニッシュ、エンブレムガーニッシュ、燃料注入口パネル、オーバーフェンダー、アウタードアハンドル、ドアミラーハウジング、ボンネットエアインテーク、バンパー、バンパーガード、ルーフレール、ルーフレールレッグ、ピラー、ピラーカバー、ホイールカバー、スポイラー等に代表される各種エアロパーツ、各種モール、エンブレムといった外装部品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等に代表される内装部品等に好適に使用できる。

これらの中でも、静電塗装可能な自動車の外装部品に好適に使用可能である。

【0093】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に示されたものに限定されるものではない。

【0094】

(使用した原料)

実施例等において使用した原料は次のとおりである。

(1) ポリアミド6 (以下、PAと略記)

商品名：UBEナイロン6 SF1013A (宇部興産社製)

(2) 導電性フィラー

導電性カーボンブラック (以下、KBと略記)

商品名：ケッチェンブラックEC-600JD

(ケッチェンブラックインターナショナル社製)

(3) ポリフェニレンエーテル (以下、PPEと略記)

ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)

還元粘度：0.42 dl/g

(0.5 g/dl クロロホルム溶液 30℃測定)

(4) ポリスチレン (以下、PSと略記)

商品名：A&Mポリスチレン 685 (A&Mスチレン社製)

(5) クエン酸

クエン酸 (和光純薬社製)

【0095】

(測定方法)

以下に、導電性フィラーの凝集粒子の数 (以下「凝集粒子数」と略記する) および導電性 (表面抵抗及び体積固有抵抗) の測定方法について述べる。

<凝集粒子数>

樹脂組成物ペレットをガラスナイフ装着のミクロトームにて切削し、その切削面を光学顕微鏡 [PME3：オリンパス社製] を用いて50倍の倍率で観察し、写真を撮影し、3mm²について長径が30μm以上の凝集流指数を目視で数えた。

【0096】

<表面抵抗および体積固有抵抗>

得られた樹脂組成物ペレットを、IS-80EPN成形機 (シリンダー温度を

280℃、金型温度を80℃に設定)にて100×50×2.5mmの平板成形片を成形し、得られた成形片を高抵抗率計[MCP-HT450:三菱化学社製]を用いて、500Vの電圧で表面抵抗及び体積固有抵抗を測定した。測定は5個の異なる試験片に対して実施し、その加算平均を以て、それぞれ表面抵抗値、体積固有抵抗値とした。

【0097】

[比較例1]

特許文献2の実施例に記載の方法でポリアミド中に導電性カーボンブラックを均一に分散させてマスターバッチを作製した。得られたマスターバッチ(以下、PA/KB-MB1と略記)中の導電性カーボンブラックの凝集粒子数を測定した。また、得られたマスターバッチを用いて、特許文献2の実施例に記載の方法でポリアミド、ポリフェニレンエーテル、導電性カーボンブラックからなる樹脂組成物ペレットを作製し、表面抵抗及び体積固有抵抗を測定した。各物性値を組成と共に表1に併記した。

[実施例1]

二軸押出機のスクリー構成を変更し、比較例1に比べて混練を弱くしてマスターバッチを作製した。得られたマスターバッチ(以下、PA/KB-MB2と略記)中の導電性カーボンブラックの凝集粒子数を測定した。また、得られたマスターバッチを用いて、特許文献2の実施例に記載の方法でポリアミド、ポリフェニレンエーテル、導電性カーボンブラックからなる樹脂組成物ペレットを作製し、表面抵抗及び体積固有抵抗を測定した。各物性値を組成と共に表1に併記した。

【0098】

【表 1】

	単位	比較例1	実施例1
樹脂成分		樹脂組成	
PPE	重量部	38	38
クエン酸		1	1
PS		12	12
PA		6.5	6.5
PA/KB—MB1		37.5	—
PA/KB—MB2		—	37.5
測定結果			
凝集粒子数	個	0	9
表面抵抗	Ω/□	4.5×10 ⁹	3.6×10 ⁷
体積固有抵抗	Ω・cm	3.7×10 ¹⁰	3.0×10 ⁷

【0099】

表1より、導電性フィラーの凝集粒子が存在するマスターバッチを用いることで、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び導電性カーボンブラックからなる樹脂組成物の導電性が向上することが分かる。

【0100】

【発明の効果】

本発明の導電性樹脂組成物は、マスターバッチ中に導電性フィラーの凝集粒子を存在させることにより、導電性に優れた樹脂組成物となり、静電塗装に適した成形用材料となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 静電塗装可能なレベルの導電性を備えた樹脂組成物を提供するためのマスターバッチと、それを用いた樹脂組成物及び成形体を提供すること。

【解決手段】 樹脂組成物に導電性を付与するために、ポリアミドと導電性フィラーを含み、導電性フィラーの一部が凝集粒子として存在する導電性マスターバッチを用いる。この導電性フィラーは、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維及びグラファイトから選ばれる 1 種以上であり、また、この導電性フィラーの一部は、長径が $20\ \mu\text{m}$ 以上の凝集粒子として存在しすることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 7 7 0 0 6
受付番号	5 0 2 0 1 9 7 4 8 2 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月26日

次頁無

特願 2002-377006

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月22日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社